

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/009701 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 25/04, 71/12, 53/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009184 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤沢 剛士 (FUJISAWA, Takeshi) [JP/JP]; 〒210-0812 神奈川県 川崎市 川崎区東門前 1-3-1-4 06 Kanagawa (JP). 中川 松善 (NAKAGAWA, Matsuyoshi) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 0-1 旭化成社宅 5-3 2 Chiba (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-212571 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002) JP (81) 指定国 (国内): DE, JP, US.  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition which comprises (A) 70 to 98 wt.% polyphenylene ether resin or mixture of a polyphenylene ether resin and a polystyrene resin, (B) 1 to 15 wt.% hydrogenated aromatic vinyl/conjugated diene block copolymer having an aromatic vinyl unit content of 50 to 80 wt.%, and (C) 1 to 15 wt.% hydrogenated aromatic vinyl/isopropylene block copolymer having an aromatic vinyl content of 15 to 45 wt.%. The resin composition is excellent in injection moldability (flowability and productivity), heat resistance, impact resistance, and chemical resistance and can give a molding excellent in appearance and rigidity even in a thin-wall part. It is suitable for use in applications where the composition comes into contact with water or is used under high-temperature high-humidity conditions, especially as a part to be in contact with an organic solvent contained in a cosmetic lotion, etc.

(57) 要約: (A)ポリフェニレンエーテル樹脂又はポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂の混合物70~98重量%、(B)芳香族ビニルの含有量が50~80重量%の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物1~15重量%および(C)芳香族ビニル含有量が15~45重量%の芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体の水素添加物1~15重量%からなる樹脂組成物は、射出成形性(流動性及び生産性)、耐熱性、耐衝撃性および耐薬品性に優れ、薄肉部であっても外観および剛性に優れる成形体を得ることができ、水と接触または高温多湿の条件で使用する用途、特に化粧水などに含まれる有機溶剤と接触する部品に好適に用いることができる。

WO 2004/009701 A1

## 明 細 書

## ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、耐薬品性、耐熱性、剛性および耐衝撃性に優れ、水と接触または高温多湿の条件で使用する商品、特に化粧水などに含まれる有機溶剤と接触する部品に好適な樹脂組成物、およびそれから得られる外観に優れる成形体に関するものである。

10

## 背景技術

ポリフェニレンエーテル（以下PPEと略することがある）はその樹脂の持つ耐熱性、耐水性及びスチレン系樹脂との相溶性が良いという特徴から、様々な用途に利用されている。特に洗面用品、風呂周りの部品など（例えば、洗面化粧台、シンク、使い捨て剃刀のハウジングなど）耐水性と耐熱性の両方が求められる商品において、広く使用されている。しかしながら、これらの部品が使用される環境は、例えば化粧水に代表されるトニック液、クリームなどと接触する可能性が非常に高く、これらに多く含まれる有機酸エステル、例えばパルチミン酸アルキルエステル、モノ脂肪酸グリセリド、ジ脂肪酸グリセリド、或いはフタル酸アルキルなどは、芳香族環を有する樹脂組成物に強く作用する為に耐薬品性を向上させる工夫が必要となる。また、洗面用品には大型製品ばかりではなく、小さいものも多く存在し、射出成形性（流動性）およびそれに関係する成形性も求められる。

15

20

25

PPE樹脂組成物の耐薬品性を改良する手段としては、特許文献1～4に記載されている様に、耐有機溶剤性に富んだポリエチレン（低密度及び高密度ポリエチレンなど）またはポリプロピレンなどを、水素添加された3型、若しくは2型芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体（HTR）と共に混合する方法が知られている。耐薬品性に富んだポリエチレンなどの物質は、耐薬品性の効果を充

分に発現する為には、10重量%以上の添加量が必要であるが、これらはPPEとの相溶性がなく、相溶化させるためにHTRを用いる技術が特許文献1～5に紹介されている。しかしながら、射出成形時に高剪断を受けた場合、成形品に層状剥離（所謂、ラミネート状剥離）を生じる。この現象は、形状が小さく、厚みが2mm以下の部位が存在する成形品で特に著しく、ことに0.5mm以下の部位では著しい。この剥離現象は成形品の強度を著しく低下させると同時に、耐薬品性も低下させる。特に上記したような化粧水などに含まれるパルチミン酸誘導体や椰子油など有機酸エステルを含んだ溶剤に対しては全く効果がない。

ポリフェニレンエーテルに芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体を配合する技術が特許文献5～11に開示されている。特許文献5および6には耐熱性を落とさずに成形性を改良することが開示されており、特許文献7～11には振動を抑える効果（制震効果）が開示されている。しかしながら、これらの文献には耐薬品性に関する記載がなく、上記した有機酸エステルを含んだ溶剤に対する耐薬品性が得られないものであった。

15 [特許文献1] 特開平2-110147号公報

[特許文献2] 米国特許4242263号

[特許文献3] 特許2797001号公報

[特許文献4] 特許2797015号公報

[特許文献5] 特開平7-304908号公報

20 [特許文献6] 欧州特許第789058号報

[特許文献7] 特開平11-12457号公報

[特許文献8] 特開平11-80535号公報

[特許文献9] 特開平11-140298号公報

[特許文献10] 特開2001-139798号公報

25 [特許文献11] 特開2003-55528号公報

## 発明の開示

本発明は、射出成形性（流動性及び生産性）を向上させ、薄肉部を有する成形

品を射出成形しても脆くならず、得られる成型品の表面外観が良好であり、耐熱性、衝撃性および耐薬品性に優れる樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、芳香族ビニル量の異なる2つのブロック共重合体を2種混合することにより、射出成形時の層状剥離を抑えられ得られる成型品の表面外観が驚くほど向上し、かつ格段に耐薬品性を向上できることを見出し、本発明に達した。

即ち本発明は、

1. (A) ポリフェニレンエーテル樹脂又はポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂の混合物70～98重量%、(B)芳香族ビニルの含有量が50～80重量%の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の水素添加物1～15重量%および(C)芳香族ビニル含有量が15～45重量%の芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体の水素添加物1～15重量%からなる樹脂組成物、

2. 該ポリフェニレンエーテル樹脂の重量平均分子量が8000～80000であって、分子量分布が2.0～3.0である上記1に記載の樹脂組成物、

3. 成分(A)がポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂の混合物である上記1に記載の樹脂組成物、

4. 該ポリスチレン系樹脂が、共役ジエン重合体または共役ジエンと芳香族ビニルとのブロック共重合体に芳香族ビニル鎖がグラフトした樹脂であり、該共役ジエンの含有量が1～20重量%で、かつ該共役ジエンの平均分散粒子径が0.5～3.0マイクロメートルである上記3に記載の樹脂組成物、

5. 該共役ジエンの1,4ビニル結合の量が90%以上である上記4に記載の樹脂組成物、

6. 該ポリスチレン系樹脂の重量平均分子量が17万～40万であり、分子量分布が1.5～3.5である上記3に記載の樹脂組成物、

7. (B)芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の水素添加率が20%以上である上記1に記載の樹脂組成物、

8. (B)芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の水素添加率が50%以上である上記1に記載の樹脂組成物、

9. (C)芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体の水素添加率が80%

以上である上記 1 記載の樹脂組成物、

10. (C) 芳香族ビニルイソプレンプロック共重合体中のイソプレンプロックの 1, 2 および 3, 4 ビニル結合の合計量が 35% 以上である上記 1 に記載の樹脂組成物、

5 11. (C) 芳香族ビニルイソプレンプロック共重合体中のイソプレンプロックの 1, 2 および 3, 4 ビニル結合の合計量が 45% 以上である上記 1 に記載の樹脂組成物、

10 12. (C) 芳香族ビニルイソプレンプロック共重合体中のイソプレンプロックの 1, 2 および 3, 4 ビニル結合の合計量が 50% 以上である上記 1 に記載の樹脂組成物、

13. 上記 1 ~ 12 のいずれかに記載の樹脂組成物 100 重量部および (D)  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 0.1 ~ 5 重量部からなる樹脂組成物、

14. 上記 1 ~ 13 のいずれかに記載の樹脂組成物 100 重量部および (E) ポリオレフィン樹脂 5 ~ 25 重量部からなる樹脂組成物、

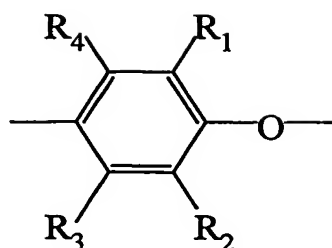
15 15. さらに熱安定剤または着色顔料を含む上記 1 ~ 14 のいずれかに記載の樹脂組成物、

16. 上記 1 ~ 15 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる厚み 2 mm 以下の部位を有する成形体、および

20 17. 有機酸エステルと接触する部位に用いられる上記 16 記載の成形体である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリフェニレンエーテルとは下記式 (1) で表される結合単位からなるホモ重合体及び／又は共重合体である。



(1)

5

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭化水素、または置換炭化水素基群からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっているもよい)

- 10 ポリフェニレンエーテルの好ましい還元粘度 (30°C、濃度 0.5 g/dl CHCl<sub>3</sub> 溶媒で測定) は 0.15~0.70、より好ましくは 0.20~0.60 である。また重量平均分子量が 8000~80000 であり、分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量の比) が 2.0~3.0 であることが好ましい。

- 15 この具体的な例としては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) や、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテルと 2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体などが挙げられ、中でもポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) が好ましい。

- 20 かかるポリエニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば米国特許 3306784 号に記載の第一銅塩のアミン錯体を触媒として用いて 2,6-キシレノールを酸化重合する方法が挙げられる。

成分 (A) はポリフェニレンエーテル樹脂単独でもいいが、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物とすることにより、本発明の効果をより高めることができる。

- 25 ポリスチレン系樹脂とはジェネラルパーパスポリスチレン (GPPS)、あるいはスチレン鎖をグラフト鎖に持つスチレン-ブタジエングラフト共重合体、即ちハイインパクトポリスチレン (HIPS) が好ましく、GPPS と HIPS を任意の割合で混合したものでよい。耐薬品性の観点から、ポリスチレン系樹脂の重

量平均分子量は17万～40万、好ましくは20～35万、更に好ましくは21万～30万であることが好ましい。また分子量分布は1.5～3.5であることが好ましい。なお、HIPSの場合は分散相を除いたマトリックスの重量平均分子量および分子量分布が上記範囲であることが好ましい。

- 5 HIPSを用いる場合は、共役ジエン含有量が1～20重量%、好ましくは3～15重量%、更に好ましくは5～10重量%のものが好ましい。また、成形品の薬物に依るクラックの成長を抑える点から、共役ジエンは平均分散粒子径が0.5～3.0 $\mu$ m、好ましくは0.7～2.5 $\mu$ m、更に好ましくは1.0～2.0 $\mu$ mであることが好ましい。共役ジエンの平均粒子径は、100mg/100
- 10 CC、THF溶媒使用、23℃の条件でコールターカウンター法により得ることができる。さらに、熱安定性の観点から、共役ジエン1,4ビニル結合量が90%以上であることが好ましく、かつ不飽和結合が部分的に水素添加されているものが好ましい。

- 成分(A)の添加量は70～98重量%である。ポリフェニレンエーテル樹脂
- 15 とポリスチレン系樹脂とを併用する場合は、その混合物の組成は求める性能に応じて任意の範囲で選択することができる。射出成形性(流動性)と耐熱性の観点から、上記混合物に占めるポリフェニレンエーテル樹脂の割合が20～60重量%、好ましくは30～50重量%であることが好ましい。

- 成分(B)は、芳香族ビニルと共役ジエンのブロック共重合体の共役ジエン部
- 20 を水素添加したものである。該ブロック共重合体の例としては、ブタジエンとスチレンのブロック共重合体、ブタジエンとイソプレンのブロック共重合体などが挙げられ、特にブタジエンとスチレンのブロック共重合体が好ましい。成分(B)の芳香族ビニル含有量は50～80重量%であり、好ましくは55～75重量%、更に好ましくは60～70重量%である。芳香族ビニル含有量の高いブロック共
- 25 重合体を用いることにより、耐薬品性を向上させる成分(C)と成分(A)との相溶化を上げることができ、かつ薄肉成形品(2mm以下、特に0.5mm以下)で発生する層状剥離を抑え、成型品の表面外観を格段に向上させることができる。共役ジエン部の水素添加前の結合構造は、特には限定されない。また共役ジエン

部の水素添加率は衝撃性の向上と熱安定性の観点から20%以上、好ましくは50%以上が好ましい。

成分(C)は、芳香族ビニルとイソプレンのブロック共重合体のイソプレン部を水素添加したものである。成分(C)の芳香族ビニル含有量は15~45重量%であり、好ましくは15~30重量%である。イソプレンブロックの結合構造としては1,2結合、1,4結合および3,4結合が挙げられるが、1,2結合と3,4結合の合計量が35%以上、好ましくは45%以上、更に好ましくは50%以上であるものが剛性をあまり低下させないという点から好ましい。1,2結合と3,4結合の合計量が高いものは、立体障害が大きく、常温では剛直なので、エラストマーを混合した場合でも製品の剛性をあまり低下させないという特徴があり、高剛性を必要とする商品に適している。またイソプレンブロックの水素添加率は80%以上が耐薬品性の観点から好ましい。

本発明の樹脂組成物は、上記した成分(B)と成分(C)を併用することに特徴を有する。成分(C)により樹脂組成物の耐薬品性を向上させることができ、かつ芳香族ビニルの含有量が高い成分(B)が成分(C)と成分(A)とを相溶化することにより薄肉成形品で発生する層状剥離を抑えることができ、成形品の表面外観が格段に向上する。また極薄肉部(0.3mm以下)における脆さをも改善することができる。

成分(B)および成分(C)は一般にはA-B-A'の3型が知られているが、A-B-A'-B'型(4型)やA-B型(2型)でも3型の場合と同様な効果が得られ、本発明において用いることができる。

成分(B)と成分(C)の添加量は各々1~15重量%、好ましくは1.5~10重量%、更に好ましくは2~7重量%である。

本発明において、成分D( $\alpha$ -オレフィン共重合体)や成分E(ポリオレフィン樹脂)を配合することにより耐薬品性をさらに向上することができる。

成分(D)は、耐薬品性の発現を更に安定化させる効果がある。 $\alpha$ -オレフィン系共重合体とは、エチレン-プロピレンランダムまたはブロック共重合体(エチレン/プロピレン共重合体エラストマー)、エチレン-(メタ)アクリル酸また



は（メタ）アクリル酸アルキル共重合体、エチレンー１ーポリオクテン共重合体などが挙げられ、これらは２種以上の組合わせであってもかまわない。中でもエチレンープロピレン共重合体、エチレンー１ーブテン共重合体、エチレンー１ーオクテン共重合体が好ましい。成分（Ｄ）の添加量は、上記成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）からなる樹脂組成物１００重量部に対して、０．１～５重量部、好ましくは０．３～３重量部、更に好ましくは０．５～１．５重量部である。

成分（Ｅ）は、耐薬品性を更に向上させる効果がある。ポリオレフィン樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンまたはアイソタクティックポリプロピレンなどが挙げられ、これらは２種類以上の組み合わせであってもかまわない。成分（Ｅ）の添加量は、上記成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）（および必要に応じて成分（Ｄ））からなる樹脂組成物１００重量部に対して、好ましくは５～２５重量部である。

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、通常ポリフェニレンエーテル樹脂に配合される熱安定剤、着色剤などの各種添加剤を配合することができる。

本発明の樹脂組成物は、耐薬品性、耐熱性、剛性および耐衝撃性に優れる。また厚みが２ｍｍ以下の薄肉の成形品であっても剥離がなく成形品外観にも優れる。特に化粧水などに含まれる有機溶媒（有機酸エステルなど）に関する耐薬品性に優れることから、これらの薬品と接触することの多い洗面化粧台、シンク、使い捨て剃刀のハウジング等の用途に好適に用いることができる。

以下に実施例を用いて更に詳細に本発明を説明するが、これらの実施例により限定されるものではない。

#### <実施例に用いた成分>

##### （１）ポリフェニレンエーテル

PPE-1：還元粘度（３０℃、濃度０．５ｇ／ｄｉＣＨＣｌ<sub>３</sub>溶媒で測定）０．５３のポリ（２，６－ジメチルー１，４－フェニレンエーテル）、重量平均分子量５１０００、分子量分布２．１

PPE-2 : 還元粘度0.43のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、重量平均分子量36000、分子量分布2.1

## (2) ポリスチレン系樹脂

HIPS : ゴム(ポリブタジエン)の粒子径が平均1.5 $\mu$ m、ゴム含有  
5 量が10重量%、1,4ビニル結合が92%、MFR(ISO R1133 5  
kg荷重、200°C)が2.7g/10min、ゴム強化ポリスチレン。

(マトリックスの重量平均分子量17万、分子量分布2.2)

GPPS : Vicat軟化温度(ASTM-D1525)が107°C、M  
FRが2.0g/10minのポリスチレン。

10 (重量平均分子量28万、分子量分布2.2)

## (3) ブロック共重合体

### スチレン-ブタジエンブロック共重合体

HTR-1 : スチレン部分の分子量が30000で、ブタジエンブロック  
の水素添加率が99.6%のエラストマーで、結合スチレン量が67重量%の3  
15 型ブロック共重合体

HTR-2 : スチレン部分の分子量が20000で、ブタジエンブロック  
の水素添加率が99.4%のエラストマーで、結合スチレン量が29重量%の3  
型ブロック共重合体

### スチレン-イソプレンブロック共重合体

20 HTR-3 : スチレン部分の分子量が16000で、イソプレンブロック  
の水素添加率が80%のエラストマーで、結合スチレン量が20重量%、水素添  
加前のイソプレンの1,2および3,4結合の合計量が55%の3型ブロック共  
重合体

25 HTR-4 : スチレン部分の分子量が38000で、イソプレンブロック  
の水素添加率が83%のエラストマーで、結合スチレン量が47重量%、水素添  
加前のイソプレンの1,2および3,4結合の合計量が8%の3型ブロック共重  
合体

## (4) $\alpha$ -オレフィン系共重合体

三井化学（株）製、タフマーP680-J（エチレン-プロピレンランダム共重合体、比重：0.87/23℃、MFR：0.7）

（５）ポリオレフィン

旭化成（株）製、サンテックLD、M1804（比重が0.919（JIS K7112）、  
5 MFRが0.4 g/10min（JIS K7210(190℃)）、引張破断強度が20MPa（JIS Z1702））

<評価方法>

（１）剥離試験

10 射出成形機を用い、樹脂温度280℃にて0.16mmの成形試験片を作成し、この外観及び手での繰り返し折れ曲げ試験によって判定した。

（２）MFR

ASTM-D-1238記載の方法にて、荷重10kg 250℃の温度条件で測定した。

15 （３）加熱変形温度（HDT）

ASTM-D-648記載の方法で、厚み6.32mmの試験片を用い、剪断面の荷重を18.2MPaの条件で昇温速度2℃毎分にて測定した。

（４）Izod衝撃試験

ASTM-D-256記載の方法で、試験片厚み6.32mmの試験片にて測  
20 定した。

（５）曲げ弾性率（FM）

ASTM-D-790記載の方法にて測定した。

（６）折れ曲げ試験

樹脂組成物を樹脂温度280℃で厚さ0.1mm×幅1.25mm×長さ12.5mmの成形体を作成し、手で繰り返し折り曲げ試験を実施し脆さを評定した。  
25 評定基準は折り曲げ回数5回以上堪えられるものを良好とし、それ以下を不可とした。

（７）耐薬品性

有機溶剤として、ミルスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、モノステアリン酸グリセリド、安息香酸エチルおよびフタル酸ジエチル（いずれも和光純薬社製の特級試薬）を用いた。尚、モノステアリン酸グリセリド、安息香酸エチル、フタル酸ジエチルはn-ブタノールで希釈し、30重量%溶液として  
5 用いた。パーム油はミヨシ油脂株式会社製、商品名MCTオイルを用いて検討した。

耐薬品性を評価する試験片はASTMの引張試験片を、試験片表面に0.5%の歪がかかるように彎曲させたステンレス鋼で作られた試験治具に取り付けた。なお、歪量 $\varepsilon$ は以下の式で示される。

10 
$$\text{歪量 } \varepsilon = t / (2R + t)$$

（R：試験治具の曲率半径、t：試験片の厚み）

試験治具に取り付けられた引張試験片の表面に、ガーゼをのせ、その上から各種有機溶剤を滴下して放置した。目視にてガーゼと試験片との接触面を観察し、表面にクラック（ひび割れ）が発生するまでの時間を耐薬品性の指標とした。7  
15 日以上であれば、合格（実用に耐えうる）とした。

#### （8）表面外観の評価

90×55×0.5mm（厚み）の平板を目視で表面の状態（銀状痕、フローマークの有無）及び艶を評価した。

#### 20 実施例

各成分を二軸押出機（ワーナー&フライドラー社製、ZSK25（L/D=46））を用いて熔融混練し、樹脂組成物を得た。PPEおよびGPPSを押出機のホッパーから供給し、L/D=15以上の位置に設けられたサイドフィード口よりブロック共重合体およびHIPSを添加した。温度設定は280℃、吐出量は  
25 15～25kgとした。得られた樹脂組成物の評価結果を表1および表2に示す。

表1 (その1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A) PPE-1	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
PPE-2	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03
HIPS	12.02	11.77	19.27	22.3	22.3
GPPS	33.2	32.85	25.35	24.32	24.32
(B) HTR-1	5	5	2	4	10
HTR-2					
(C) HTR-3	11	11	14	10	4
HTR-4					
(D) $\alpha$ -Olefin系共重合体		0.6	0.6	0.6	0.6
(E) Polyolefin					
剥離状況	良好	良好	良好	良好	良好
MFR [g/10min]	13	12.4	11.8	9.5	9.5
HDT 18.3MPa °C	120	121	121	119	119
IZOD [J/m]	180	183	180	252	252
FM [MPa]	2350	2350	2350	2400	2160
折れ曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好
表面外観					
銀状痕 フローマーク	良好	良好	良好	良好	良好
艶	良好	良好	良好	良好	良好
耐薬品性					
ミルチン酸エチル	10~15日	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
パルチン酸イソブチル	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
モスチリン酸グリセリド	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
安息香酸エチル	8~10日	10~13日	10~12日	10~15日	9~15日
フタル酸ジエチル	9~12日	10~15日	10~15日	10~15日	7~15日
パーム油	10~15日	15日以上	15日以上	15日以上	10~15日
判定	良好	良好	良好	良好	良好

表1 (その2)

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A) PPE-1	9.75	9.8	9.8	9.8	9.8	9.75
PPE-2	29.03	29.3	29.3	29	29	29.03
HIPS	22.3	12.2	12.2	22	22	22.6
GPPS	24.32	32.9	34.7	23.3	23.3	24.62
(B) HTR-1	6	3	2	2.5	5.8	2.4
HTR-2						
(C) HTR-3	2	7.1	6	5.8	2.5	5.8
HTR-4						
(D) $\alpha$ -Olefin系共重合体	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
(E) Polyolefin	6	5.1	5.1	7	7	6
剥離状況	良好	良好	良好	良好	良好	良好
MFR [g/10min]	10.3	12.4	12.5	9.5	11	9.5
HDT 18.3MPa °C	122	121	122	122	119	119
IZOD [J/m]	148	130	125	251	205	252
FM [MPa]	2580	2300	2350	2180	2520	2360
折れ曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好	良好
表面外観						
銀状痕 フローマーク	良好	良好	良好	良好	良好	良好
艶	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐薬品性						
ミルスチン酸エチル	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
パルチン酸イソブチル	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
モステアリン酸グリセリド	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
安息香酸エチル	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
フタル酸ジエチル	7~15日	13~15日	14~15日以上	15日以上	13~15日以上	15日以上
パーム油	10~15日	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
判定	良好	良好	良好	良好	良好	良好

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
(A) PPE-1	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
PPE-2	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03
HIPS	12.02	11.27	19.27	22.77	19.5	19.5	19.5
GPPS	33.2	33.35	25.35	23.85	25.12	25.12	25.12
(B) HTR-1	5	5	14	6	10		2
HTR-2				2		10	8
(C) HTR-3							
HTR-4	11	11	2				
(D) $\alpha$ -Olefin系共重合体		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(E) Polyolefin				6	6	6	6
剥離状況	良好	良好	良好	良好	良好	剥離	良好
MFR [g/10min]	9.5	9.1	8.9	9.4	11.7	-	8.9
HDT 18.3MPa °C	121	121	120	122	120	-	117
IZOD [J/m]	134	132	23.3	134	224	-	145
FM [MPa]	2340	2340	2200	2320	2332	-	2100
折れ曲げ試験	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可
表面外観							
銀状痕 フローマーク	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
飽	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
耐薬品性							
ミルチン酸エチル	15日以上	15日以上	15日以上	1~3日	1~3日	-	2~4日
パルチン酸イソプロピル	15日以上	15日以上	15日以上	1~8日	1~3日	-	2~3日
モスチリル酸グリセリド	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	5~7日	-	15日以上
安息香酸エチル	12時間未満	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満
フタル酸ジエチル	12時間未満	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満
パーム油	12時間未満	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満
判定	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可

## 耐薬品性

実施例 1～5 及び比較例 1～3 は、成分（C）の構造による各種物性の違いを見たものである。実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2 とを比較することにより、成分（C）のステレン含有量が本願特定範囲のものが耐薬品性（耐エステル性、耐油脂性）に優れていることがわかる。

実施例 6～11 及び比較例 4～7 は、（E）ポリオレフィン樹脂を添加した場合の、成分（C）の構造による各種物性の違いを見たものである。ポリオレフィン樹脂を配合することにより、耐薬品性をさらに向上させることができる。比較例 4～7 で示すように、成分（C）を配合しない場合は、ポリオレフィン樹脂を配合しても耐薬品性は改善されない。

## 薄肉成形

ステレン含有量の多い HTR-1 と 1, 2 及び 3, 4 結合を有する HTR-3 とを併用することにより、薄肉成形体の表面外観および耐折れ曲げ性が格段に向上していることがわかる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002 年 7 月 22 日出願の日本特許出願（特願 2002-212571）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 産業上の利用可能性

本発明の樹脂成形体によって、化粧品等に含まれる有機酸エステルに強く、剥離が無く表面外観が良好であり、成形加工時に高い剪断速度に晒されても脆くならず、耐熱性、衝撃性の良い PPE 樹脂組成物を提供することができる。また、その特性から、用途範囲は、洗面化粧台、シンク、及び使い捨ての剃刀のハウジ



ングに適している。

## 請 求 の 範 囲

1. (A)ポリフェニレンエーテル樹脂又はポリフェニレンエーテル樹脂とポリ  
スチレン系樹脂の混合物 70～98 重量%、(B)芳香族ビニルの含有量が 50～  
5 80 重量%の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の水素添加物 1～15  
重量%、及び (C) 芳香族ビニル含有量が 15～45 重量%の芳香族ビニルイ  
ソプレブロック共重合体の水素添加物 1～15 重量%からなる樹脂組成物。
2. 該ポリフェニレンエーテル樹脂の重量平均分子量が 8000～80000  
10 であって、分子量分布が 2.0～3.0 である請求項 1 に記載の樹脂組成物。
3. 成分 (A) がポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂の混合物  
である請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- 15 4. 該ポリスチレン系樹脂が、共役ジエン重合体または共役ジエンと芳香族ビ  
ニルとのブロック共重合体に芳香族ビニル鎖がグラフトした樹脂であり、該共役  
ジエンの含有量が 1～20 重量%で、かつ該共役ジエンの平均分散粒子径が 0.  
5～3.0 マイクロメートルである請求項 3 に記載の樹脂組成物。
- 20 5. 該共役ジエンの 1, 4 ビニル結合の量が 90%以上である請求項 4 に記載  
の樹脂組成物。
6. 該ポリスチレン系樹脂の重量平均分子量が 17 万～40 万であり、分子量  
分布が 1.5～3.5 である請求項 3 に記載の樹脂組成物。
- 25 7. (B)芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の水素添加率が 20%以  
上である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

8. (B)芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の水素添加率が50%以上である請求項1記載の樹脂組成物。

5 9. (C)芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体の水素添加率が80%以上である請求項1記載の樹脂組成物。

10. (C)芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体中のイソプレンブロックの1, 2および3, 4ビニル結合の合計量が35%以上である請求項1に記載の樹脂組成物。

10

11. (C)芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体中のイソプレンブロックの1, 2および3, 4ビニル結合の合計量が45%以上である請求項1に記載の樹脂組成物。

15 12. (C)芳香族ビニルイソプレンブロック共重合体中のイソプレンブロックの1, 2および3, 4ビニル結合の合計量が50%以上である請求項1に記載の樹脂組成物。

20 13. 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物100重量部および(D)α-オレフィン系共重合体0.1～5重量部からなる樹脂組成物。

14. 請求項1～13のいずれかに記載の樹脂組成物100重量部および(E)ポリオレフィン樹脂5～25重量部からなる樹脂組成物。

25 15. さらに熱安定剤または着色顔料を含む請求項1～14のいずれかに記載の樹脂組成物。

16. 請求項1～15のいずれかに記載の樹脂組成物からなる厚み2mm以下

の部位を有する成形体。

１７．有機酸エステルと接触する部位に用いられる請求項１６記載の成形体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09184

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L25/04, 71/12, 53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-253066 A (Asahi Kasei Corp.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims; Par. Nos. [0009], [0027], [0034], [0038], [0043] (Family: none)	1, 2, 7-17
X	JP 10-330610 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),	1-4, 6-9, 13-17
Y	15 December, 1998 (15.12.98), Claims; Par. Nos. [0018] to [0019], [0023] (Family: none)	10-12
X	JP 06-234911 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),	1-4, 6-9, 13, 15
Y	23 August, 1994 (23.08.94), Claims; Par. Nos. [0007] to [0008], [0016] (Family: none)	10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2003 (16.10.03)

Date of mailing of the international search report  
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/09184

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1148097 A1 (JSR CORP.), 24 October, 2001 (24.10.01), Claims & JP 2002-003712 A Claims; Par. No. [0012] & US 2001/0047055 A1	10-12
Y	JP 2001-207001 A (JSR CORP.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims (Family: none)	10-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C 08 L 25/04, 71/12, 53/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C 08 L 1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-253066 A (旭化成株式会社) 2003.09.10, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0027】, 【0034】, 【0038】, 【0043】 (ファミリーなし)	1, 2, 7-17
X	JP 10-330610 A (旭化成工業株式会社) 1998.12.15, 特許請求の範囲, 【0018】 ~ 【0019】, 【0023】 (ファミリーなし)	1-4, 6-9, 13-17
Y		10-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 06-234911 A, (三菱瓦斯化学株式会社) 1994.08.23, 特許請求の範囲, 【0007】～【0008】, 【0016】 (ファミリーなし)	1-4, 6-9, 13, 15 10-12
Y	EP 1148097 A1 (JSR CORP.) 2001.10.24, Claims & JP 2002-003712 A, 特許請求の範囲, 【0012】 & US 2001/0047055 A1	10-12
Y	JP 2001-207001 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-12